

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-079230
(43)Date of publication of application : 24.03.1989

(51)Int. Cl. C08G 63/66
C08G 63/66

(21)Application number : 63-118330 (71)Applicant : NISSAN CHEM IND LTD
CANON INC
(22)Date of filing : 17.05.1988 (72)Inventor : NOHIRA HIROYUKI
ARAI KAZUTAKA
YOSHINAGA KAZUO

(30)Priority
Priority number : 62143177 Priority date : 10.06.1987 Priority country : JP

(54) OPTICALLY ACTIVE POLYMER COMPOUND AND ITS LIQUID CRYSTAL COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polymer compd. being useful for a liq. crystal compsn. satisfying both the speed of response and a demand for a large area, by preparing a polymer consisting of specific repeating units and contg. an optically active group in its polymer main chain.

CONSTITUTION: An optically active polymer compd. consisting of repeating units of formula I (wherein l is 5W1,000; n is 1W3; m is 2W20; * is an asymmetric center) can be synthesized by means of a usual polyester synthesis method and, e.g., it can be synthesized by dehydrohalogenation type esterification reaction of an acid halide of formula II (wherein W is a halogen atom; n is 1W3; * is a position of an asymmetric center) and a diol of formula III (wherein m is 2W20). A liq. crystal compsn. satisfying both the speed of response and a demand for a large area at the same time can be obtd. by using the polymer compd. consisting of the repeating units of the above-described formula I and a low-mol.wt. liq. crystal.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑤ 日本国特許庁(JP)

⑥ 特許出願公開

⑦ 公開特許公報(A)

昭64-79230

⑧ Int.Cl.⁴

C 08 G 63/66

識別記号

NNG
101

庁内整理番号

6904-4J

⑨ 公開 昭和64年(1989)3月24日

審査請求 未請求 請求項の数 12 (全8頁)

⑩ 発明の名称 光学活性な高分子化合物およびその液晶組成物

⑪ 特 願 昭63-118330

⑫ 出 願 昭63(1988)5月17日

⑬ 優先権主張 ⑭ 昭62(1987)6月10日 ⑮ 日本(JP) ⑯ 特願 昭62-143177

⑰ 発 明 者 野 平 博 之

埼玉県清和市大久保領家51-5

⑱ 発 明 者 新 井 和 孝

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 吉 永 和 夫

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

⑳ 出 願 人 日産化学工業株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

㉑ 出 願 人 キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 渡辺 徳廣

明 細 書

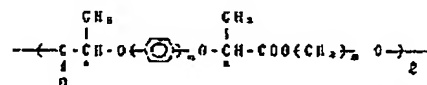
1. 発明の名称

光学活性な高分子化合物およびその
液晶組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 下記の一般式(1)で表わされる繰り返し
単位からなることを特徴とする光学活性な高分子
化合物。

一般式(1)

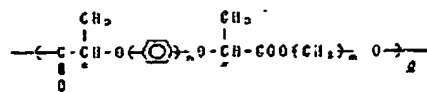
(式中、 l は5~1000、 n は1~3、 m は2~20
の整数、 $*$ は不斉中心を示す。)(2) 前記一般式(1)で表わされる高分子化合
物の式中、 n は1~2、 m は2~10である請求項
1記載の高分子化合物。

(3) 前記一般式(1)で表わされる高分子化合

物の式中、 n は1、 m は4である請求項1記載の
高分子化合物。(4) 前記一般式(1)で表わされる高分子化合
物の式中、 n は1、 m は6である請求項1記載の
高分子化合物。(5) 前記一般式(1)で表わされる高分子化合
物の式中、 n は1、 m は8である請求項1記載の
高分子化合物。(6) 前記一般式(1)で表わされる高分子化合
物の式中、 n は1、 m は10である請求項1記載の
高分子化合物。(7) 前記一般式(1)で表わされる高分子化合
物の式中、 n は1、 m は7である請求項1記載の
高分子化合物。(8) 前記一般式(1)で表わされる高分子化合
物の式中、 n は2、 m は10である請求項1記載の
高分子化合物。(9) 下記の一般式(1)で表わされる繰り返し
単位からなる光学活性な高分子化合物と低分子液
晶とを含有することを特徴とする液晶組成物。

特開昭64-79230 (2)

一般式 (1)



(式中、 n は 5 ～ 1000、 m は 1 ～ 8、 m は 2 ～ 20 の整数、 $*$ は不斉中心を示す。)

(10) 前記液晶組成物が強誘電性を示す請求項9記載の液晶組成物。

(11) 前記低分子液晶がスメクティック相を有する請求項9記載の液晶組成物。

(12) 前記低分子液晶がカイラルスメクティック相を有する請求項11記載の液晶組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、光学活性基を高分子主鎖に持つ新規な光学活性な高分子化合物および該高分子化合物を含有する液晶組成物に関する。

本発明の高分子化合物および該高分子化合物を含有する液晶組成物は液晶素子に代表されるオブ

トエレクトロニクス材料、光学機器材料、光学分離材料等として使用することができる。

[従来の技術および発明が解決しようとする課題]

従来の液晶素子としては、例えばエム・シャット (M. Schadt) とダブリュー・ヘルフリッヒ (W. Helfrich) 著 "アプライド・フィジックス・レターズ" ("Applied Physics Letters") 第18巻、第4号、第127頁～128頁 (1971年2月15日発行) の "ボルテージ・ディペンダント・オブティカル・アクティビティー・オブ・ア・ツイステッド・ネマチック・リキッド・クリスタル" ("Voltage Dependent Optical Activity of a Twisted Nematic Liquid Crystal") に示されたツイステッド・ネマチック (twisted nematic) 液晶を用いたものが知られている。しかしながら、このTN液晶は、画素密度を高くしたマトリクス電極構造を用いた時分割駆動の時、クロストークを発生する問題点があるため、画素数が制限されていた。

また、視野広さが広く視野角特性が悪いために、ディスプレイとしての用途は限定されていた。さらに、アクティブマトリックス変形型ディスプレイの場合、各画素に薄層トランジスタを形成する工程が極めて煩雑な上、大面積の表示素子を作成することが難しい問題点がある。

この様な従来の液晶素子の欠点を改善するものとして、安定性を有する液晶素子の使用がクラーク (Clark) およびラガウェル (Lagerwall) により提案されている。(特開昭58-187216号公報、米国特許第4387924号明細書等)

この安定性を有する液晶としては、一般にカイラルスメクティックC相 (SmC*) またはH相 (SmH*) を有する強誘電性液晶が用いられている。この強誘電性液晶は、自然分極を有するため非常に速い応答速度を有する上に、メモリー性のある安定状態を形成させることができる。さらに、視野角特性もすぐれていることから、大口径、大面積のディスプレイ用材料として適していると考えられる。しかし、実際に液晶セルを形成

する場合、広い面積にわたってモノドメイン化することは困難であり、大面積の表示素子を作るには技術上の問題があった。

大面積の表示素子を容易に作成するには、高分子液晶を利用するのが適当であると考えられる。高分子液晶を用いた液晶表示の例としては、ヴィ・シバエフ (V. Shibaev)、エス・コストロミン (S. Kostromin)、エヌ・プラーテ (N. Platte)、エス・イワノフ (S. Ivanov)、ヴィ・ヴェストロフ (V. Vestrov)、アイ・ヤコブレフ (I. Yakovlev) 著の "ポリマー・コミュニケーションズ" ("Polymer Communications") 第24巻、第364頁～365頁の "サーモトロピック・リキッド・クリスタリン・ポリマーズ 14" ("Thermotropic Liquid Crystalline Polymers 14") に示される粘着性高分子液晶表示素子をあげることができる。

しかしながら、この方法は、読み取りとして光の散乱を利用しているのでコントラストが悪く、

特開明64-79230 (3)

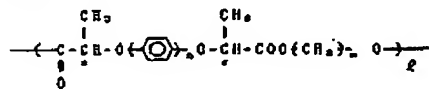
かつ高分子化に伴う応答速度の遅れという問題もあって、実用化には至っていない。

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、この様な従来技術に鑑みて研究を行なった結果、光学活性基を高分子主鎖に含有する新規な高分子化合物を見出し、該高分子化合物と低分子液晶とを組み合わせることで含有する液晶組成物により、従来の問題点を解決し、応答速度および大面積化の両者を同時に満足することができると、液晶組成物を提供することができることになった。

即ち、本発明の第一の発明は、下記的一般式(Ⅰ)で表わされる繰り返し単位からなることを特徴とする光学活性な高分子化合物である。

一般式(Ⅰ)



(式中、 l は5～1000、 n は1～3、 m は2～20

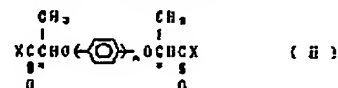
の整数、 $*$ は不斉中心を示す。)

また、第二の発明は、前記一般式(Ⅰ)で表わされる繰り返し単位からなる光学活性な高分子化合物と低分子液晶とを含有することを特徴とする液晶組成物である。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において、前記一般式(Ⅰ)で表わされる繰り返し単位を有する光学活性な高分子化合物(以下、高分子化合物(Ⅰ)と記す)は、通常のポリエステル合成法で合成でき、例えば以下のようして合成される。

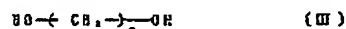
即ち、下記的一般式(Ⅱ)



(式中、 x はハロゲン原子、 n は1～3の整数、 $*$ は不斉中心の位置を示す。)

で表わされる酸ハロゲン化合物と、

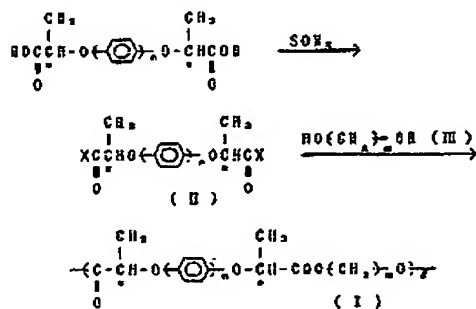
下記的一般式(Ⅲ)



(式中、 m は2～20の整数を示す)

で表わされるジオールとの酸ハロゲン化水素置換エステル化反応により合成することができる。

その反応式を下記に示す。



(式中、 l は5～1000、 n は1～3、 m は2～20の整数、 $*$ は不斉中心を示す。)

本反応に用いられる酸ハロゲン化合物(Ⅱ)は、

対応するジカルボン酸のハロゲン化で得られる。ハロゲン化剤の入手の容易さから、酸クロリド、酸ブロミドが望ましく、特に反応操作の容易さなども考慮すると酸クロリドが好ましい。また、酸ハロゲン化合物(Ⅱ)の n の数としては、通常1ないし3であるが、好ましくは1～2が望ましい。

本反応に用いられるジオール(Ⅲ)の m の数としては、2ないし20であるが、入手の容易さの点で2ないし12、さらに好ましくは2～10が望ましい。

本反応は触媒を用いなくても進行するが、必要に応じて反応に直接関与しない溶媒、例えばベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼンなどの塩素系溶媒、その他を用いることができる。これらの溶媒は単独あるいは数種の混合状態で用いられ、その使用量は酸ハロゲン化合物(Ⅱ)およびジオール(Ⅲ)の重量の合計の20倍以下であるが、収率効率、高分子化効率などを考慮すると、5倍以下が望ましい。

特開昭64-79230 (4)

酸ハロゲン化物(II)とジオール(III)のモル比は1.8前後で反応を行なう。高分子化効率は、このモル比が1.0に近いほど良いが、通常、モル比(II)/(III)は0.7ないし1.3の範囲で行うのがよい。

本反応は塩基が存在しなくても、加熱によって進行させることができる。塩基を用いる場合、光学活性が失われる可能性があるため、塩基性の弱いものを用いることが望ましい。反応は30℃程度でも進むが、進行を促すため、通常は50℃ないし100℃に加熱する。必要ならば反応の途中で塩基を添加する方法、加熱のレベルを上げる方法、酸ハロゲン化物(II)あるいはジオール(III)を過剰加する方法もとられる。

本反応で得られる高分子化合物(I)は通常の後処理を行い、そのまま、あるいは必要に応じてクロマト精製をかけて本発明の使用目的に供する。

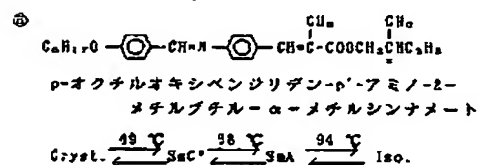
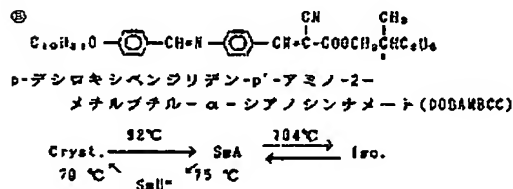
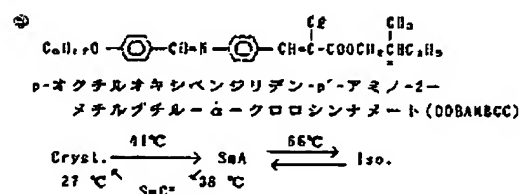
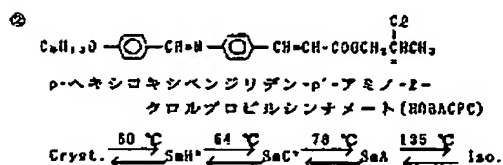
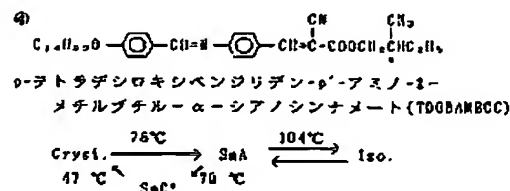
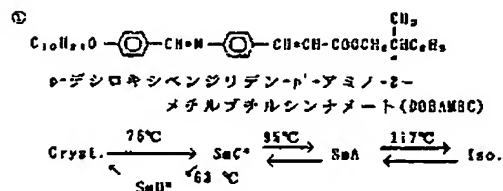
本発明に係わる高分子化合物(I)として望ましい重量平均分子量(Mw)は2千ないし50万であり、高分子化合物としての性能の安定化の面で4

千ないし20万がより望ましい。

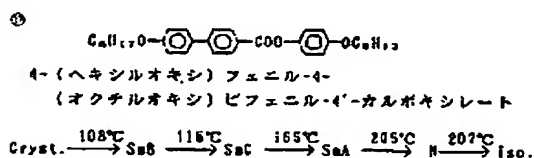
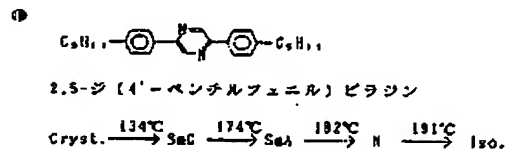
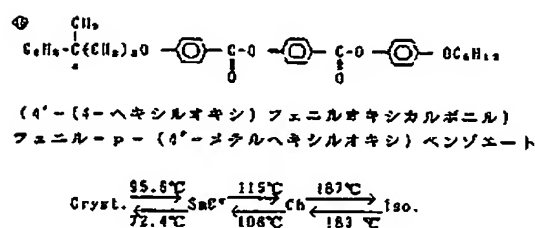
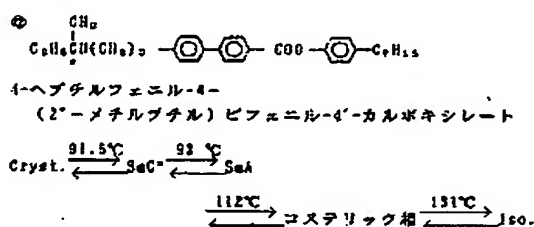
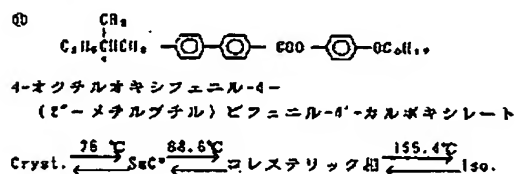
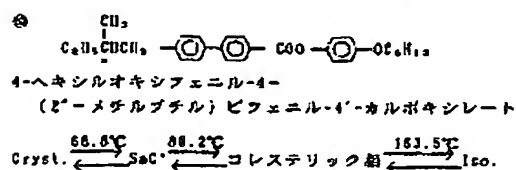
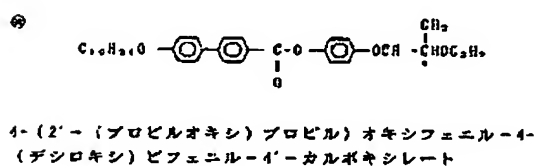
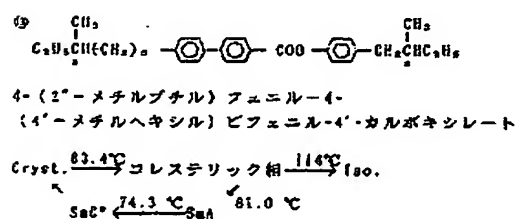
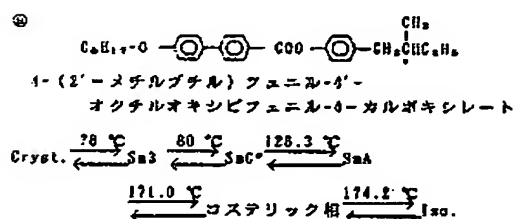
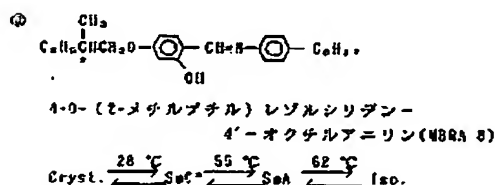
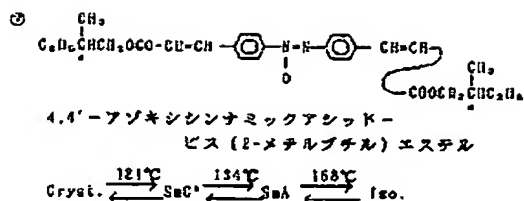
また、一般式(I)で表わされる繰り返し単位の重合度の平均値は、5ないし1,000が望ましく、上記と同様に高分子化合物としての性能の安定化の上で10ないし400がより望ましい。

次に、本発明の液晶組成物は前記高分子化合物と低分子液晶とを含有するが、低分子液晶としては高分子化合物と相溶性が良好なものであれば特に限定することなく広範囲の既知の低分子液晶を用いることができる。また、低分子液晶は単独で用いても、あるいは二種以上の混合物を用いてもよい。

以下に高分子化合物と混合できる低分子液晶の具体例として、構造式①～⑤で表わされる既知の化合物を示す。該低分子液晶としては、メソゲンユニットが1または2ぐらいのもので、コレステリック相もしくはスメクティック相を有するものを用いることができるが、より好ましくはカイラルスメクティック相を有する低分子液晶が用いられる。



特開昭64-79230 (5)



特開昭64-79230 (6)

本発明に係わる液晶組成物中に含有される高分子化合物の量は、通常1～90重量％、好ましくは10～85重量％が望ましい。1重量％未満では成形性、強度、成膜性が不十分であり、90重量％をこえると液晶素子への注入に於いて時間がかかりすぎるため好ましくない。

また、液晶組成物中における低分子液晶の含有量は、通常10～99重量％、好ましくは15～90重量％が望ましい。

なお、本発明に係わる液晶組成物には、色素、光安定化剤、可塑剤、光吸収剤等を添加することができる。

〔実施例〕

以下、実施例を示し本発明をさらに具体的に説明する。

実施例1

高分子化合物(1) ($n=1$, $m=4$) (①と略す)の製造。

(-)-(2R, 2'R)-(1,4-フェニレンビスオキシ)ビスプロピオン酸1.00g ($[\alpha]_D^{25}+93.6^\circ$

($c=1.2$, アセトン))に塩化チオニル5.0gを加え、2時間加熱還流した後、減圧し、過剰の塩化チオニルを除去し対応する硫クロリドを淡黄色状物として得た。このものに1,4-ブタンジオール0.35g(等モル量)を加え、50℃で1.5時間加熱攪拌した後、さらに120℃で1.5時間加熱攪拌した。次いで、トルエン60mlを加え、水洗浄、5%炭酸水素ナトリウム水溶液洗浄、さらに水洗浄を2回行った後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧蒸留して高分子化合物(1) ($n=1$, $m=4$)の粗製品を得た。このものをシリカゲルカラムクロマト(ヘキサン-酢酸エチル)で精製し、高分子化合物(1) ($n=1$, $m=4$)の精製品0.74gを、ほとんど無色のガラス状物質として得た。

$[\alpha]_D^{25}+57.6^\circ$ ($c=1.09$, 酢酸エチル)

GPCデータ $M_p 1.25 \times 10^4$

$M_n 0.6 \times 10^4$

$M_z 2.5 \times 10^4$

実施例2～5

実施例1と同様に反応させ、1,4-ブタンジオールの代わりに1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、1,7-ヘプタンジオールの各種ジオール(等モル量)を、下記の反応条件で高分子化し、各種高分子化合物(1)を得た。その結果を下記の第1表に示す。

特開昭64-79230 (7)

第 1 表

	n	m	反 応 条 件	高 分 子 化 合 物 (I) の 収 量、性 質
実施例 2	1	8	80℃、2 時間、 120℃、1 時間、 トルエン 6 ml を加え、 3 時間加熱攪拌。	収量 1.07g 淡黄色ガラス状物質 [α] _D ²⁵ +95.0° (c=0.76, 酢酸エチル) GPC データ Mw 2.5×10 ⁴ , Mn 0.9×10 ⁴ , Mz 5.2×10 ⁴
実施例 3	1	8	80℃、10 分間、 120℃、1 時間、 トルエン 6 ml を加え、 3 時間加熱攪拌。	収量 1.33g 淡黄色ガラス状物質 [α] _D ²⁵ +95.6° (c=0.84, 酢酸エチル) GPC データ Mw 6.8×10 ⁴ , Mn 2.5×10 ⁴ , Mz 11.9×10 ⁴
実施例 4	1	10	トルエン 7 ml を加え、 80℃、2 時間、 加熱攪拌 4 時間。	収量 1.29g 無色ガラス状物質 [α] _D ²⁵ +79.6° (c=0.32, 酢酸エチル) GPC データ Mw 5.4×10 ⁴ , Mn 1.2×10 ⁴ , Mz 11.0×10 ⁴
実施例 5	1	7	100℃、3 時間、 140℃、4 時間、加熱	収量 1.15g 無色ガラス状物質 [α] _D ²⁵ +78.7° (c=1.16, 酢酸エチル) GPC データ Mw 2.8×10 ⁴ , Mn 0.8×10 ⁴ , Mz 5.6×10 ⁴

実施例 6

高分子化合物 (I) (n=2, m=10) の製造。

(+)-(2R, 2'R)-(4,4'-ビフェニレンビスオキシ)ビスプロピオン酸 1.74g ([α]_D²⁵+55.6° (c=1.0, エタノール)) に塩化チオニル 5.0ml を加え、2 時間加熱攪拌した後、減圧し、過剰の塩化チオニルを除去し対応する硫クロリドを淡黄色結晶として得た。このものに 1,10-デカンジオール 0.92g (等モル量) およびトルエン 2.0ml を加え、100℃で 2.0 時間加熱攪拌した後、さらにトルエンを除去しながら 140℃で 1.5 時間加熱攪拌した。次いで、酢酸エチル 50ml を加え、水洗浄、5%炭酸水素ナトリウム水溶液洗浄、さらに水洗浄を 2 回行った後、熱水酸液ナトリウムで乾燥し、減圧蒸留して高分子化合物 (I) (n=2, m=10) の粗製品を得た。このものをシリカゲルカラムクロマト (ヘキサン-酢酸エチル) で精製し、精製品 2.23g を、淡褐色のガラス状物質として得た。

[α]_D²⁵+55.3° (c=0.43, 酢酸エチル)

GPC データ Mw 1.2×10⁴
Mn 0.3×10⁴
Mz 2.2×10⁴

実施例 7

実施例 1 で得られた高分子化合物④と低分子硫黄性液晶⑤の相容性試験を行なったところ、広い組成範囲にわたって④と同じ相が確認された。種々の④と⑤のブレンド系の液晶組成物の相転位温度を第 2 表に示す。

第 2 表 温度 (℃)

組 成 ④/⑤	Cryst. → SmC ^a → Ch → Iso.
0/1	95.6 115.8 187
1/9	93.9 112.0 183
1/4	93.3 111 182
1/1	92.7 109 182

(注) 表中の記号は、それぞれ下記の相を示す。
Cryst. : 結晶相

特開昭64-79230 (8)

SeC* : カイラルスメクティック相

Ch : コレステリック相

Iso. : 等方相

実施例 8

実施例 7 に示した液晶組成物をポリイミド配向膜を形成してあるITO の透明電極を設けたガラス基板間の厚さが17 μ m の液晶セルに等方相から注入した。90℃相で4 V/ μ m の電界をかけると、電界に反応した分子の反転が観測された。その電界応答の速度を第3表に示す。

第 3 表

組成 ④/⑤	温度 (℃)	応答速度 (ms)
1/4	80	5.60
	90	3.52
	110	2.32
	120	2.20
1/1	80	7.50
	90	6.20

第 5 表

組成 ④/⑤	温度 (℃)	応答速度 (μ s)
1/4	80	67.6
	90	45.3
	110	23.3
	120	19.0
1/1	80	78.0
	90	41.4

【発明の効果】

下記に本発明の効果を示す。

- (1) 本発明の光学活性な高分子化合物は、低分子液晶ときわめて相溶性が良い新規な高分子化合物であり、均質な液晶組成物を得ることができる。
- (2) 本発明の光学活性な高分子化合物と低分子液晶を含有する液晶組成物は、強誘電性を示し、カイラルスメクティック相において電界をかけることにより、スイッチング効果がある。

実施例 9

実施例 1 の④の製造法の項で述べた方法によって得た高分子化合物④と低分子強誘電性液晶（構造式⑤）との相溶性試験を行ったところ、④単体と同じ相が確認できた。この組み合わせで得られる液晶組成物の相転位温度と電界（4 V/ μ m）に対する応答速度とを第4表及び第5表に示す。

第 4 表

組 成 ④/⑤	温度 (℃)		
	Cryst. \rightarrow SeC*	SeA \rightarrow Iso.	
8/1	84	144	152
1/9	82	140	159
1/4	80	136	153
1/1	74	134	150

(注) 表中の記号は、それぞれ下記の相を示す。

Cryst. : 結晶相

SeC* : カイラルスメクティックC相

SeA : スメクティックA相

Iso. : 等方相

(3) さらに、本発明により、液晶素子の大型化が容易になる。

(4) 本発明の高分子化合物及び低分子液晶との組成物は応答速度を速く良好にすることができる等液晶素子の進歩に寄与する。また、その他の光学的電子材料、光学機器材料、光学分離材料等としても幅広い新しい可能性を付与するものである。

出願人 日産化学工業株式会社

キヤノン株式会社

代理人 渡 辺 徳 廣